

POLYMER AND CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP2000072816 (A)**Publication date:** 2000-03-07**Inventor(s):** NAKAGAWA YOSHIKI; KITANO KENICHI**Applicant(s):** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:**

- international: C08L33/08; C08F2/48; C08F4/44; C08F8/14; C08F12/06; C08F20/02; C08L33/10; C08L33/00; C08F2/46; C08F4/00; C08F8/00; C08F12/00; C08F20/00; (IPC1-7): C08F8/14; C08F2/48; C08F4/44; C08F12/06; C08F20/02; C08L33/08; C08L33/10

- European:**Application number:** JP19990049467 19990226**Priority number(s):** JP19990049467 19990226; JP19980047304 19980227; JP19980172958 19980619**Abstract of JP 2000072816 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer having at least one specific group at the molecular end, having a high functional group introduction rate to the molecular terminals and a narrow mol.wt. distribution, and useful for curable resin compositions giving cured products having characteristics such as high weather resistance and high rubber elasticity or the like. **SOLUTION:** This polymer has at least one group of the formula: $-OC(O)C(R)=CH_2$ (R is H or a 1-20C organic group) at its molecular terminal and preferably has a number-average mol.wt. of $\geq 3,000$ and a weight-average mol.wt. (Mw)/number-average mol.wt. (Mn) ratio of < 1.8 , preferably a (meth)acrylic polymer.; The polymer is preferably a vinylic polymer obtained by subjecting a vinylic monomer to a living radical polymerization, preferably an atom transfer radical polymerization, in the presence of a transition metal complex (preferably a copper complex, or the like) as a catalyst. The polymer preferably comprises a vinylic polymer obtained by the polymerization of the vinylic monomer in the presence of a chain transfer agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁（J P）(12)公開特許公報（A）(11)特許出願公開番号
特開2000－72816
（P2000－72816A）
(43)公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 F 8/14
2/48
4/44
12/06
20/02

識別記号

F I
C 0 8 F 8/14
2/48
4/44
12/06
20/02

ターマコト^{*}(参考)

審査請求 未請求 請求項の数27 O L （全 21 頁） 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11－49467	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成11年2月26日(1999.2.26)	(72)発明者	中川 佳樹 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1－2－80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内
(31)優先権主張番号	特願平10－47304	(72)発明者	北野 健一 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1－2－80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内
(32)優先日	平成10年2月27日(1998.2.27)		
(33)優先権主張国	日本（J P）		
(31)優先権主張番号	特願平10－172958		
(32)優先日	平成10年6月19日(1998.6.19)		
(33)優先権主張国	日本（J P）		

(54)【発明の名称】 重合体及び硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】耐候性のあるビニル系重合体の主鎖を持ち、末端に重合性の官能基を持つ重合体、ならびに、その重合体と光重合開始剤を主成分とする光及び電子線硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】末端に（メタ）アクリロイル系官能基を有するビニル系重合体。この重合体はリビングラジカル重合等により製造された重合体の末端官能基の変換等により製造される。この重合体に光ラジカル開始剤などの光重合開始剤を添加すると光及び電子線硬化性組成物になる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有することを特徴とするビニル系重合体。

【請求項2】 Rが水素、または、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求項1に記載のビニル系重合体。

【請求項3】 Rが水素、または、メチル基であることを特徴とする請求項1または2に記載のビニル系重合体。

【請求項4】 ビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項5】 ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする請求項4に記載のビニル系重合体。

【請求項6】 ビニル系重合体がスチレン系重合体である請求項1～3のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項7】 リビングラジカル重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のビニル系重合体。

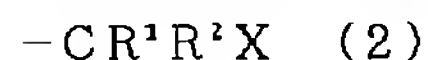
【請求項8】 リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項7に記載のビニル系重合体。

【請求項9】 原子移動ラジカル重合の触媒である遷移金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、または鉄の錯体より選ばれることを特徴とする請求項8に記載のビニル系重合体。

【請求項10】 遷移金属錯体が銅の錯体であることを特徴とする請求項9に記載のビニル系重合体。

【請求項11】 連鎖移動剤を用いたビニル系モノマーの重合により製造されたビニル系重合体からなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項12】 一般式2



(式中、R¹、R²は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。M⁺はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)で示される化合物との反応を行って製造されたビニル系重合体であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のビニル系重合体。

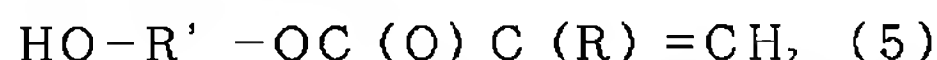
【請求項13】 末端に水酸基を有するビニル系重合体

と、一般式4



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造されたビニル系重合体であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項14】 末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。R'は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造されたビニル系重合体であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項15】 Rが水素、または、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする請求項12～14のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項16】 Rが水素、または、メチル基であることを特徴とする請求項15に記載のビニル系重合体。

【請求項17】 数平均分子量が3000以上であることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項18】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が1.8未満である請求項1～17のいずれかに記載のビニル系重合体。

【請求項19】 請求項1～18のいずれかに記載のビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

【請求項20】 ラジカル重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項19に記載の硬化性組成物。

【請求項21】 アニオン重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項19に記載の硬化性組成物。

【請求項22】 (メタ)アクリロイル系基を有する、モノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項20または21に記載の硬化性組成物。

【請求項23】 (メタ)アクリロイル系基を有し、さらに数平均分子量が2000以下である、モノマー及び/又はオリゴマーを含有することを特徴とする請求項22記載の硬化性組成物。

【請求項24】 活性エネルギー線により硬化することを特徴とする請求項19～23のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項25】 光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項24記載の硬化性組成物。

【請求項26】 光重合開始剤が光ラジカル開始剤である請求項25記載の硬化性組成物。

10

20

30

40

50

【請求項27】 光重合開始剤が光アニオン開始剤である請求項25記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端に（メタ）アクリロイル系基を有するビニル系重合体、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】分子鎖の末端にアルケニル基を有する重合体は、そのもの単独、又は、ヒドロシリル基含有化合物等の硬化剤を用いることにより架橋し、耐熱性、耐久性の優れた硬化物を与えることが知られている。そのような重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン系重合体等が例示され、主鎖骨格の特性に応じて様々な用途に用いられている。

【0003】ビニル系重合体は、高い耐候性や耐熱性、耐油性、透明性等、上記の各種重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基を側鎖に有するものは高耐候性塗料としての利用が提案されている（例えば、特開平3-277645号公報、特開平7-70399号公報）。

【0004】一方、アルケニル基を末端に有するビニル系重合体は製造が困難であり、ほとんど実用化されていない。

【0005】特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーバメート、又は、ジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることによる、両末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0006】また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィド、又は、アルコール系化合物を連鎖移動剤として末端に水酸基を有するアクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応性を利用することによる、末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が開示されている。

【0007】一方、硬化性ゴム弾性組成物は接着剤、シール材、緩衝材等として広く利用されている。これらを硬化手段から分類すると、密封下では安定であるが大気中においては湿分の作用で室温で硬化してゴム弾性体となるいわゆる湿気硬化性組成物と、ヒドロシリル化反応などを利用して加熱により架橋反応がおこるものに大別される。

【0008】しかし、上述した方法においては、重合体

の末端にアルケニル基を確実に導入することは難しい。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）は通常、2以上と広く、従って、粘度が高いという問題があった。粘度が高いと、例えば、シーリング材や接着剤として利用する際に、施工時のハンドリングが困難になったり、補強のための充填材を多量に配合できないといった問題が生じる。

【0009】さらに、ラジカル重合活性のある（メタ）アクリロイル基を、ラジカル重合により重合されるビニル系重合体に導入することは容易ではなかった。特にオリゴマーの末端に（メタ）アクリロイル基が導入された化合物はほとんど合成されていない。

【0010】一方、UVや電子線を含む活性エネルギー線硬化性組成物や熱硬化性組成物においては、多くの場合、（メタ）アクリロイル基を持つ低分子量の化合物が用いられる。この場合、硬化中及び硬化後において、低沸点の未反応化合物が揮発することによる臭気が大きな問題となっている。これを回避するために（メタ）アクリロイル基を持つオリゴマーが用いられる。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。その結果として、それらの硬化物は比較的固い硬化物になりがちであり、良好なゴム弾性を持つものは得られない。

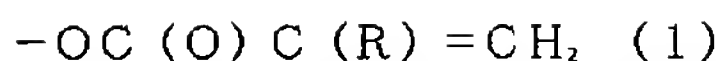
【0011】環境問題はコーティング形成技術に変化をもたらしている。特に、このようなコーティングから大気中に放出される揮発性有機化合物（VOC）の量は問題である。水ベースのコーティングでは、ラテックス粒子の凝集およびフィルム形成を促進するために、揮発性溶剤が使用される。これは通常、室温以上のガラス転移温度（Tg）を有する分散されているポリマーまたはコポリマーを調製し、次いでこれを揮発性溶剤により可塑化して、そのTgを効果的に低下させ、室温でフィルムを形成させることによって行われる。フィルム形成後に、溶剤を蒸発させると、その実際のTg以下で効果的に施用されたポリマーが残される。この場合には、フィルム形成の達成に外部からの加熱は不必要である。この方法は良好に機能するが、コーティング中のVOCレベルが全世界における厳格な規制により減少されていることから、慣用性を失いつつある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、分子末端に（メタ）アクリロイル系基を高い比率で有するビニル系重合体を提供すると共に、それらを用いた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式1



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。)で表される(メタ)アクリロイル系基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体、及び、該重合体を含有する硬化性組成物、水性エマルジョン、及び該硬化性組成物、水性エマルジョンからなる粘着剤組成物及び粘着剤に関する。Rとしては、特に限定されないが、水素、または、メチル基が好ましい。

【0014】更に、ビニル系重合体は、リビングラジカル重合、特に好ましくは原子移動ラジカル重合により製造されたビニル系重合体からなるか、あるいは、重合体主鎖が、連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合して製造されたビニル系重合体からなるものが好ましい。特に原子移動ラジカル重合が好ましく、さらに触媒として銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体を用いたものが好ましく、中でも銅の錯体を用いたものが好ましい。本発明の末端官能基は、特に限定されないが、一般式2：
 $-CR^1R^2X \quad (2)$

(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)で表される末端構造を有するビニル系重合体と、一般式3



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)で示される化合物との反応を行って製造されるか、あるいは、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素またはOHを表す。)で示される化合物との反応を行って製造されるか、あるいは、末端に水酸基を有するビニル系重合体と、ジイソシアネート化合物との反応の後に、残存イソシアネート基と一般式5



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 R' は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)で示される化合物との反応を行って製造することが好ましく、特に一般式2で表される末端と一般式3で示される化合物を用いた方法が好ましい。

【0015】本発明のビニル系重合体としては、(メタ)アクリル系重合体あるいはスチレン系重合体が好ましく、さらにアクリル酸エステル系重合体が好ましく、特にポリ(アクリル酸ブチル)系重合体が好ましい。また、数平均分子量が5000以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が1.8未満であることが好ましい。

【0016】本発明のビニル系重合体を含有する硬化性組成物としては、活性エネルギー線で硬化するものが挙げられる。活性エネルギー線硬化性組成物においては、光重合開始剤が光ラジカル開始剤、あるいは、光アニオン開始剤であることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式1：



で表される基を、1分子あたり少なくとも1個、分子末端に有するビニル系重合体である。一般式1で表される基の数は、特に限定されないが、1分子あたり1個未満であると、硬化性が悪くなるので、1個以上が好ましい。本発明のビニル系重合体1分子当たりの上記一般式1で表される基の数は、特に限定されないが、1、2～4個であるのが好ましい。

【0018】一般式1において、Rの具体例としては特に限定されず、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 等が挙げられるが、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

<重合体の主鎖>本発明のビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタアクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-

パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

【0019】本発明のビニル系重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が好ましくは1.8未満であり、さらに好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.5以下であり、特別に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明におけるGPC測定の際には、通常は、クロロホルム又はテトラヒドロフラン等を移動相として、ポリスチレンゲルカラム等を使用し、分子量の値はポリスチレン換算値等で求めている。

【0020】本発明のビニル系重合体の数平均分子量は500~100000の範囲が好ましく、3000~40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、ま

た、10000以上であると、ハンドリングが困難になる。

＜重合＞本発明のビニル系重合体の製法については特に制限はない。重合体主鎖について、ビニル系重合体は一般に、アニオン重合あるいはラジカル重合によって製造されるが、本発明においては、リビングラジカル重合、あるいは、連鎖移動剤を用いたラジカル重合によって製造されるのが好ましく、特に前者が好ましい。

【0021】本発明のビニル系重合体(I)を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0022】「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0023】「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0024】これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い(M_w/M_n が1.1~1.5程度)重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0025】従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ま

しいものである。

【0026】なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

【0027】「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル
ソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルト
ボルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物
などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0028】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0029】本発明において、これらのうちの方法を使用するかは特に制約はないが、基本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合が好ましく、特に原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0030】まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤(テロマー)を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

【0031】特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

【0032】次に、リビングラジカル重合について説明する。

【0033】そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル(=N-O・)をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-tert-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル(galvinoxyl)フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

【0034】上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1~10モルが適当である。

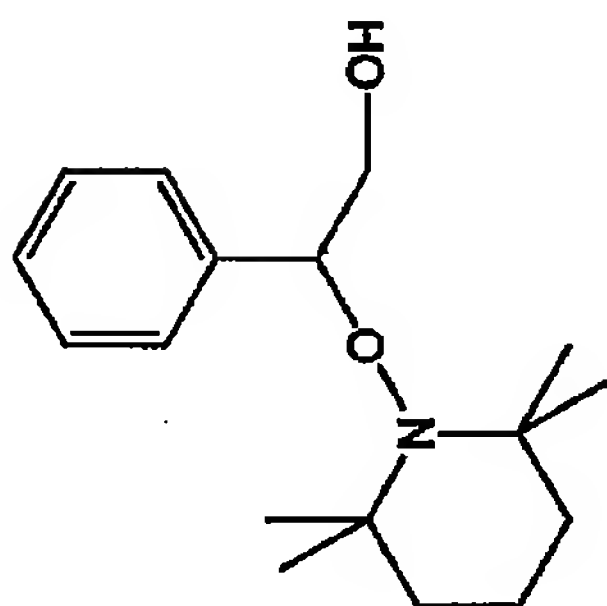
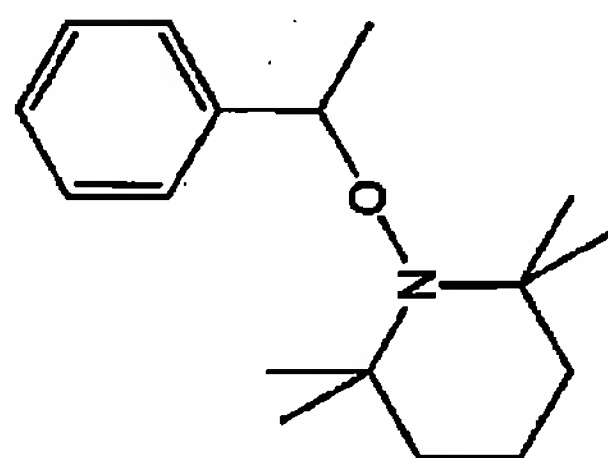
【0035】ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステ

ル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

【0036】Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

【0037】

【化1】



アルコシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する重合体を得られる。

【0038】上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

【0039】次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重合法について説明する。

【0040】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホン化合物等が開始

剤として用いられる。具体的に例示するならば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ 、

（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^3-C(H)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(H)(X)-C(O)R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-C(O)R^4$ 、

（式中、 R^3 、 R^4 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^3-C_6H_4-SO_2X$

（上記の各式において、 R^3 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）等が挙げられる。

【0041】原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホン化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他

方の主鎖末端に上記一般式2で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0042】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式6に示す構造を有するものが例示される。

【0043】一般式6で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

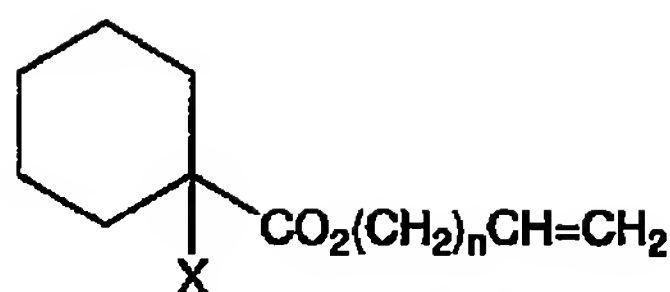
$R^6R^7C(X)-R^8-R^9-C(R^5)=CH_2$ (6)

（式中、 R^5 は水素、またはメチル基、 R^6 、 R^7 は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^8 は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^9 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

置換基 R^6 、 R^7 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^6 と R^7 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0044】

【化2】

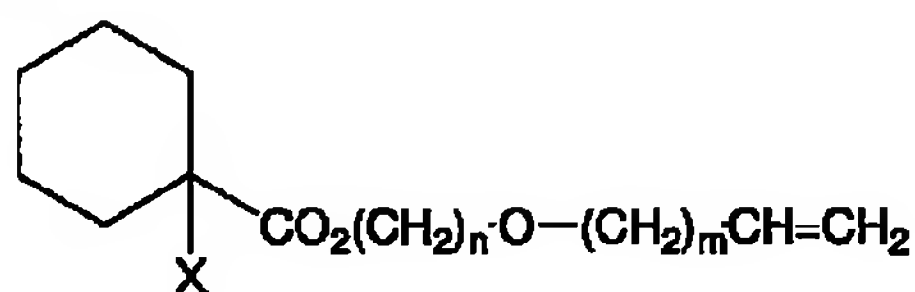


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{C} \\ & \text{H}_2, \text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{C} \\ & \text{H}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2, (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O} \\ & (\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \\ & (\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2, \end{aligned}$$

【0045】

【化3】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=C} \\ & \text{H}_2, \text{o, m, p-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2, \text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C} \\ & \text{(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2, \end{aligned}$$
$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)-\text{R}^9-\text{C}(\text{R}^6)$$

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 X は上記に同じ、 R^{10} は、直接結合、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

R⁹は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでいても良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0046】一般式7の化合物を具体的に例示するならば、

$$\begin{aligned} &\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}, \text{C} \\ &\text{H}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C} \\ &\text{(H)(X)CH}_3, \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2, \\ &\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CHC} \\ &\text{(H)(X)CH(CH}_3\text{)}_2, \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H}) \end{aligned}$$
$$R^6R^7C(X)-R^8-R^9-C(H)(R^5)CH_2-[Si(R^{11})_{2-b}(Y)_bO]_n-Si(R^{12})_{3-a}(Y)_a \quad (8)$$

* (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2, \text{o, m, p-CH}_3\text{C(H)} \\ & \text{(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2, \text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{CH=CH}_2, \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

10 o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂,
H₂,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-} \\ & \text{(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2, \text{o, m, p-CH}_3\text{C(H)} \\ & \text{(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-C} \\ & \text{H=CH}_2, \text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-} \\ & \text{C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH} \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式7で示される化合物が挙げられる。

$$H, C=C(R^5)-R^9-C(R^6)(X)-R^{10}-R^7 \quad (7)$$

(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、Xは上記に同じ、R¹⁰は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R⁹は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでいても良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁰としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R⁹が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁰としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0046】一般式7の化合物を具体的に例示するならば、

$$\begin{aligned} &\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}, \text{C} \\ &\text{H}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C} \\ &\text{(H)(X)CH}_3, \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2, \\ &\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CHC} \\ &\text{(H)(X)CH}(\text{CH}_3)_2, \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H}) \end{aligned}$$

※ (X) C_6H_5 、 $CH_2=CHC(H)(X)CH_2C$
 $_6H_5$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 C
0 $H_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=$
 $=CH(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=$
 $H(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CHC$
 $H_2C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_2C$
 $(H)(X)-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_3C$
 $(H)(X)-C_6H_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アリールキル基)等を挙げることができる。

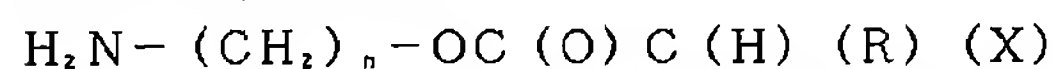
【0047】アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

$$\begin{aligned} & \text{o-}, \text{m-}, \text{p-CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4- \\ & \text{SO}_2\text{X}, \text{o-}, \text{m-}, \text{p-CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n- \\ & \text{O-C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}, \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)等である。

【0048】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に限定されず、例えば一般式8に示す構造を有するものが例示される。

化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

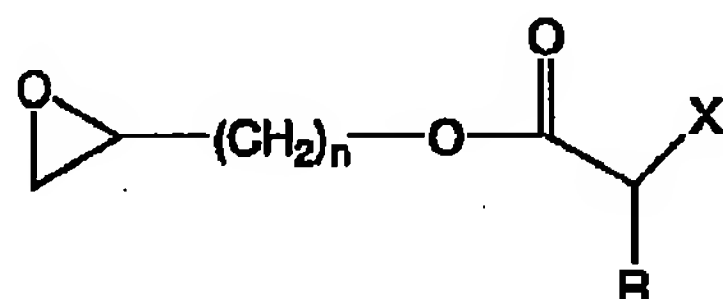


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

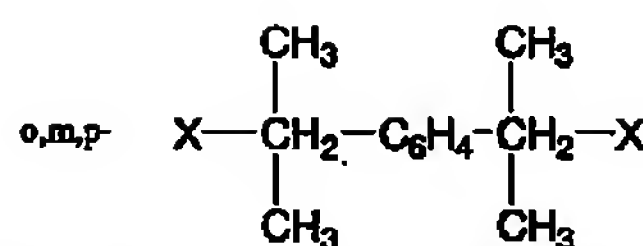
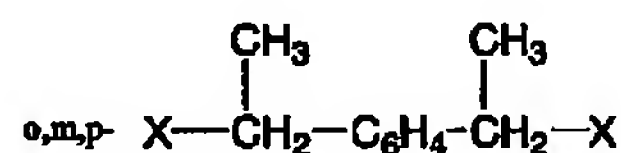
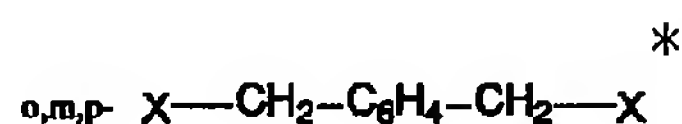
【0051】

【化4】

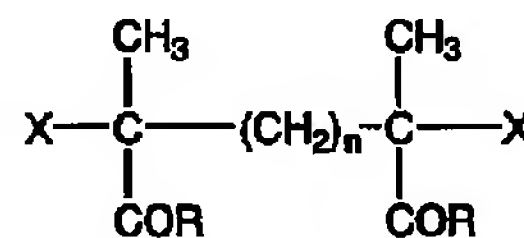
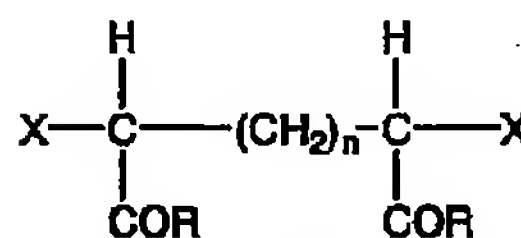
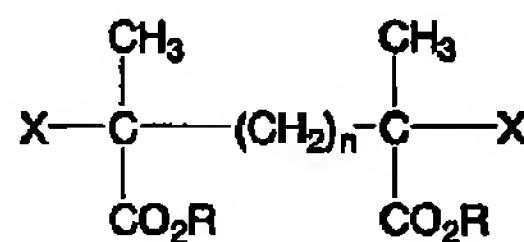
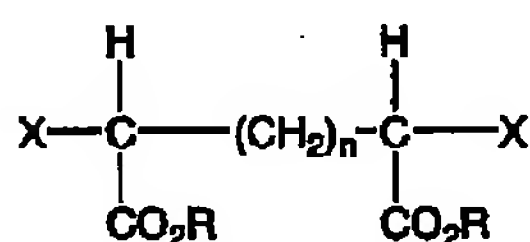


10

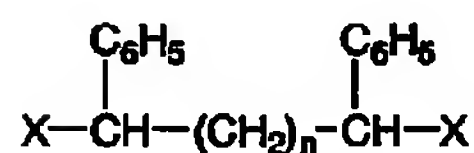
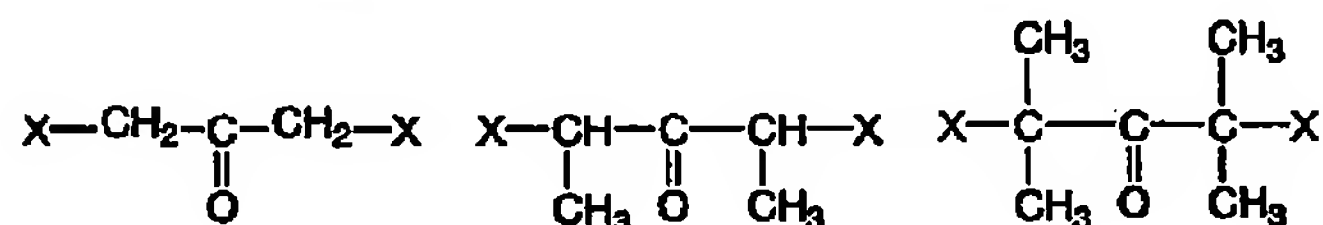
* (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)
本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、
【0052】
【化5】



(式中、C6H4はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



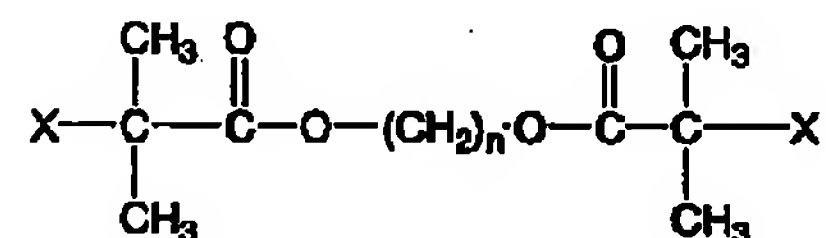
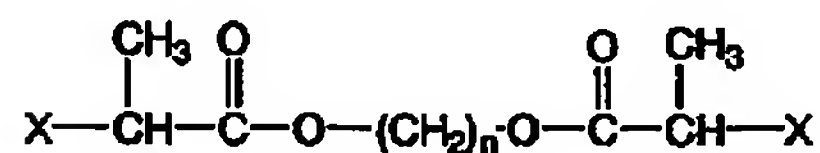
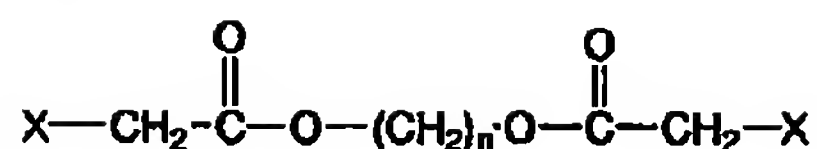
(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



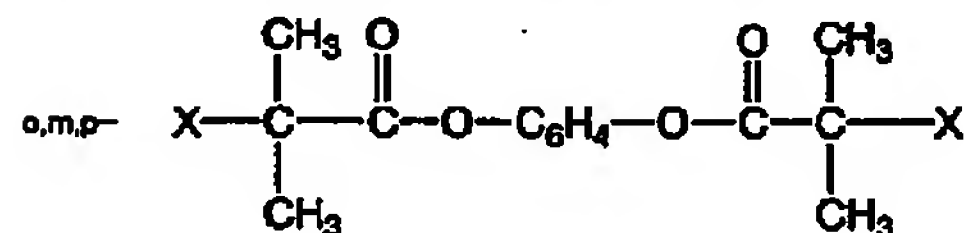
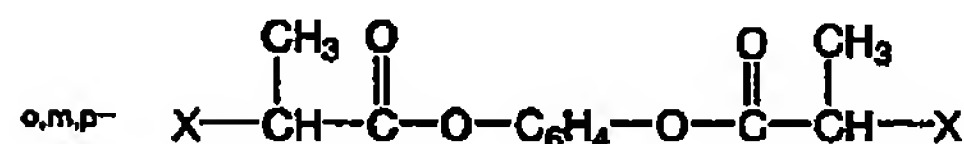
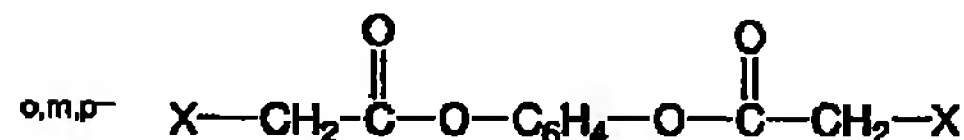
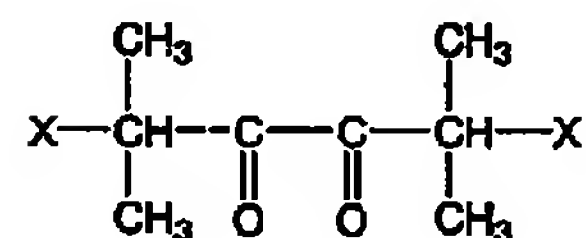
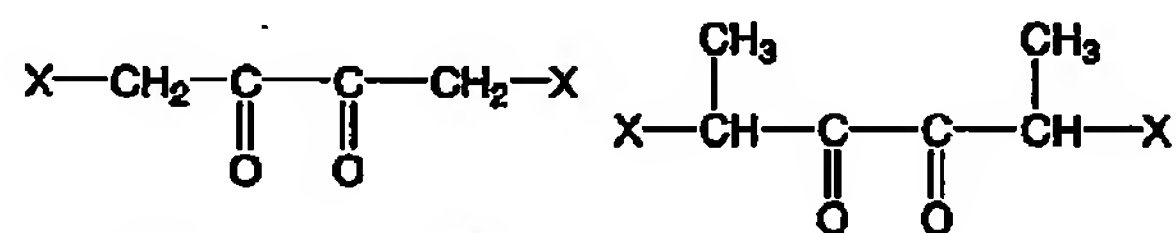
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

【0053】

【化6】



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素) —



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等があげられる。

【0054】この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0055】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビビリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペン

タメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

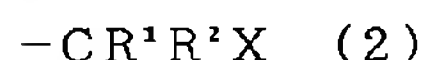
【0056】重合は無溶剤または各種の溶剤中に行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホル

ム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。また、重合は室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

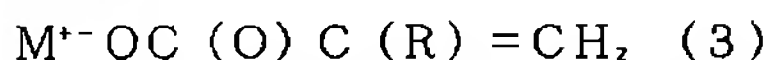
<官能基導入法>以下に、本発明の重合体の末端官能基の導入について説明する。

【0057】本発明の重合体の末端に一般式1で示される基を導入する方法としては、限定はされないが、以下のような方法が挙げられる。

①一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



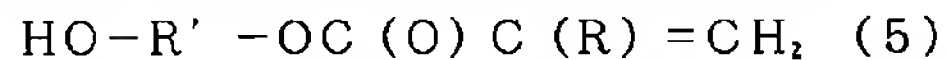
(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイオンを表す。)

②末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で示される化合物との反応による方法。



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5で示される化合物との反応による方法。

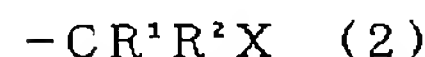


(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 R' は炭素数2～20の2価の有機基を表す。)

以下にこれらの各方法について詳細に説明する。

<官能基導入法①>上記①の方法について説明する。

①一般式2で表される末端構造を有するオレフィン系重合体と、一般式3で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R^1 、 R^2 は、ビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基。Xは、塩素、臭素、又は、ヨウ素を表す。)



(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。 M^+ はアルカリ金属、または4級アンモニウムイ

オンを表す。)

一般式2で表される末端構造を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、ハロゲン化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法により製造されるが、好ましくは前者である。

【0058】一般式3で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 、等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。 M^+ はオキシアニオンの対カチオンであり、 M^+ の種類としてはアルカリ金属イオン、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、および4級アンモニウムイオンが挙げられる。4級アンモニウムイオンとしてはテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンおよびジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくはナトリウムイオン、カリウムイオンである。一般式3のオキシアニオンの使用量は、一般式2のハロゲン末端に対して、好ましくは1～5当量、更に好ましくは1.0～1.2当量である。この反応を実施する溶媒としては特に限定はされないが、求核置換反応であるため極性溶媒が好ましく、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、アセトニトリル、等が用いられる。反応を行う温度は限定されないが、一般に0～70℃で、重合性の末端基を保持するために好ましくは50℃以下、更に好ましくは室温で行う。

<末端官能基の導入②>上記②の方法について説明する。

②末端に水酸基を有するビニル系重合体と、一般式4で示される化合物との反応による方法。



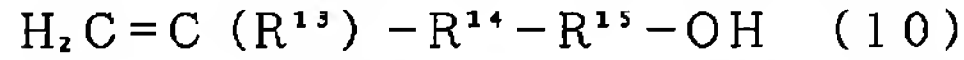
(式中、Rは水素、または、炭素数1～20の有機基を表す。Xは塩素、臭素、または水酸基を表す。)

一般式4で表される化合物としては特に限定されないが、Rの具体例としては、例えば、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ (n は2～19の整数を表す)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$ 、等が挙げられ、好ましくは $-H$ 、 $-CH_3$ である。

【0059】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上述した有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する方法、あるいは、水酸基を持つ化合物を連鎖移動剤としてビニル系モノマーを重合する方法

により製造されるが、好ましくは前者である。これらの方法により末端に水酸基を有するビニル系重合体を製造する方法は限定されないが、以下のような方法が例示される。

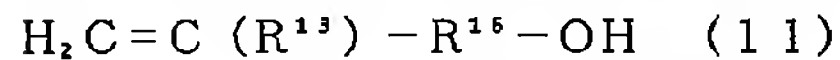
【0060】(a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式10等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^{13} は炭素数1~20の有機基で水素またはメチル基が好ましく、互いに同一であっても異なってもよい。 R^{14} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ もしくは $\text{p}-$ フェニレン基を表す。 R^{15} は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。 R^{14} がエステル基のものは(メタ)アクリレート系化合物、 R^{14} がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。)なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0061】(b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0062】このような化合物としては特に限定されないが、一般式11に示される化合物等が挙げられる。

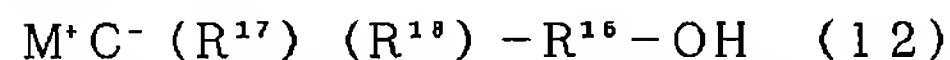


(式中、 R^{13} は上述したものと同様である。 R^{16} は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。)

上記一般式11に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式12に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

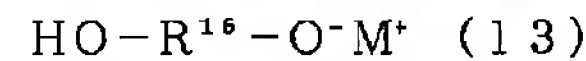


(式中、 R^{16} は上述したものと同様である。 R^{17} および

R^{18} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。 R^{17} および R^{18} の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ (エステル基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (ケト基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (アミド基)、 $-\text{COSR}$ (チオエステル基)、 $-\text{CN}$ (ニトリル基)、 $-\text{NO}_2$ (ニトロ基)等が挙げられる。置換基 R は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基である。 R^{17} および R^{18} としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ が特に好ましい。)

(e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式2で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0063】(f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式2で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式13等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式14等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 R^{16} および M^+ は上述したものと同様である。)



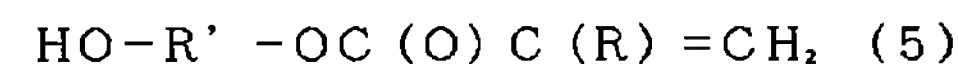
(式中、 R^{16} および M^+ は上述したものと同様である。)

本発明では(a)~(b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(b)の方法がさらに好ましい。

【0064】また(c)~(f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(f)の方法がさらに好ましい。

<末端官能基の導入③>上記③の方法について説明する。

③末端に水酸基を有するビニル系重合体に、ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式5で示される化合物との反応による方法。



(式中、 R は水素、または、炭素数1~20の有機基を表す。 R' は炭素数2~20の2価の有機基を表す。)

一般式5で表される化合物としては特に限定されないが、 R の具体例としては、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は2~19の整数

を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、等が挙げられ、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。具体的な化合物としては、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

【0065】末端に水酸基を有するビニル系重合体は、上記の通り。

【0066】ジイソシアネート化合物は、特に限定されないが、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；等を挙げることができる。これらは、単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。またブロックイソシアネートを使用しても構わない。

【0067】よりすぐれた耐候性を生かすためには、多官能イソシアネート化合物(b)としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香環を有しないジイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

<硬化性組成物>本発明のビニル系重合体は、それを含有する硬化性組成物にすることができる。

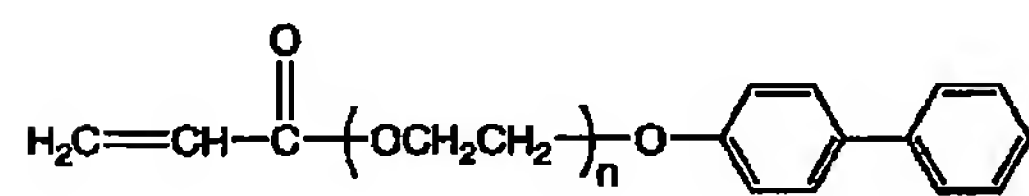
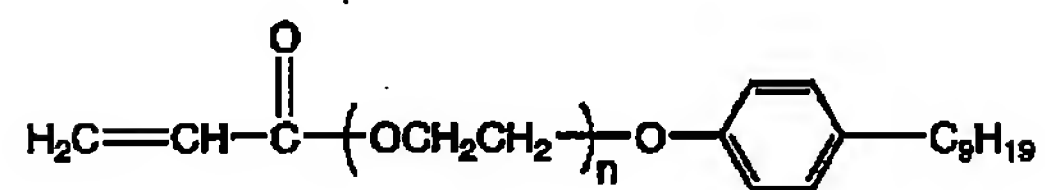
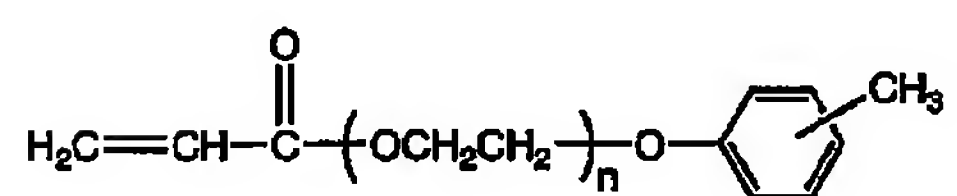
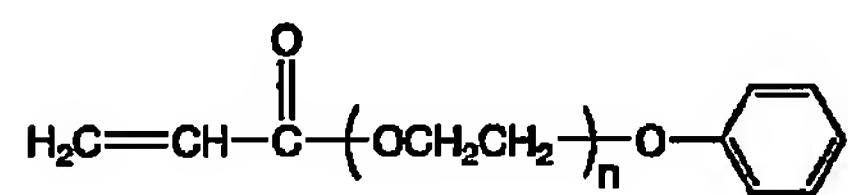
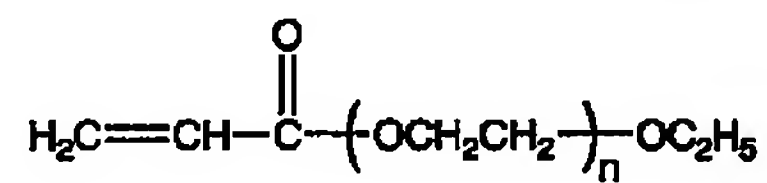
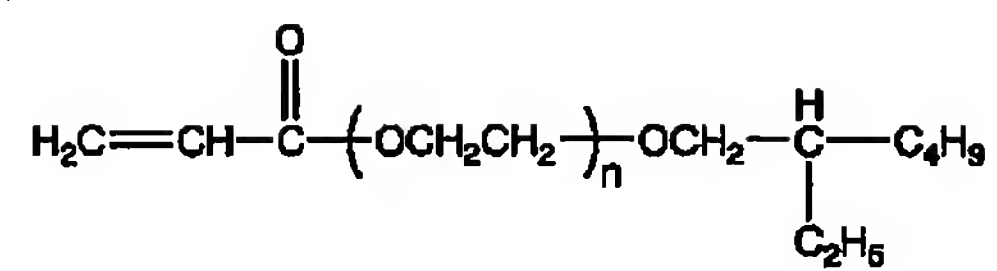
<モノマー/オリゴマー>本発明の硬化性組成物は、限定はされないが、本発明のビニル系重合体成分を主成分とし、残存モノマーによる臭気問題の解消のために他の重合性モノマーを含有しないことが好ましいが、その目

的に応じて、重合性のモノマー及び/又はオリゴマーや各種添加剤を併用しても構わない。重合性のモノマー及び/又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び/又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリロイル基等の(メタ)アクリロイル系基、スチレン系基、アクリロニトリル系基、ビニルエステル系基、N-ビニルピロリドン系基、アクリルアミド系基、共役ジエン系基、ビニルケトン系基、塩化ビニル系基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリロイル系基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリロイル系基、スチレン系基、アクリロニトリル系基、N-ビニルピロリドン系基、アクリルアミド系基、共役ジエン系基、ビニルケトン系基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリロイル系基を持つものが好ましい。

【0068】上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げることができる。

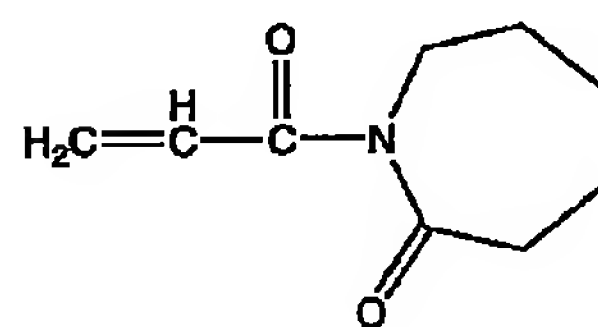
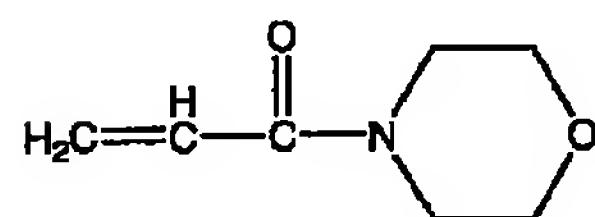
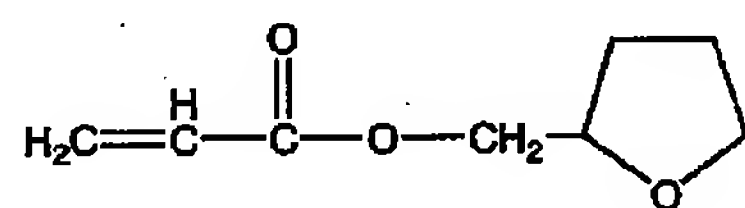
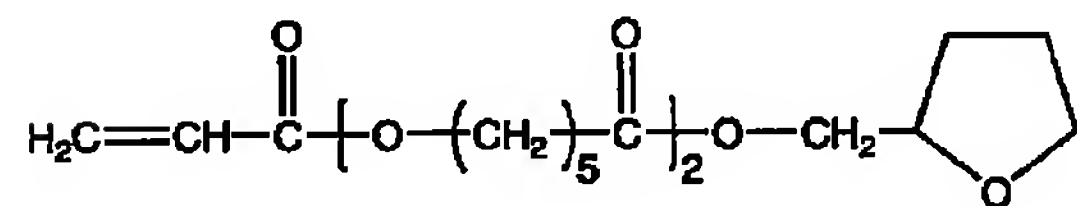
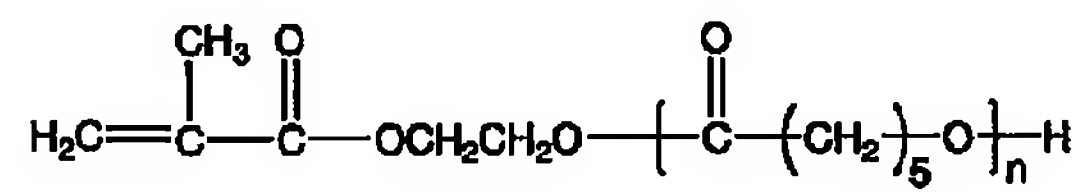
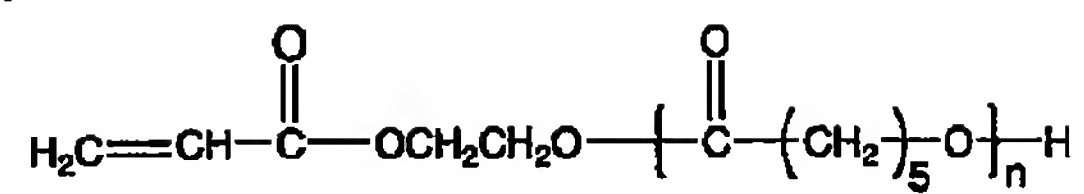
【0069】

【化7】



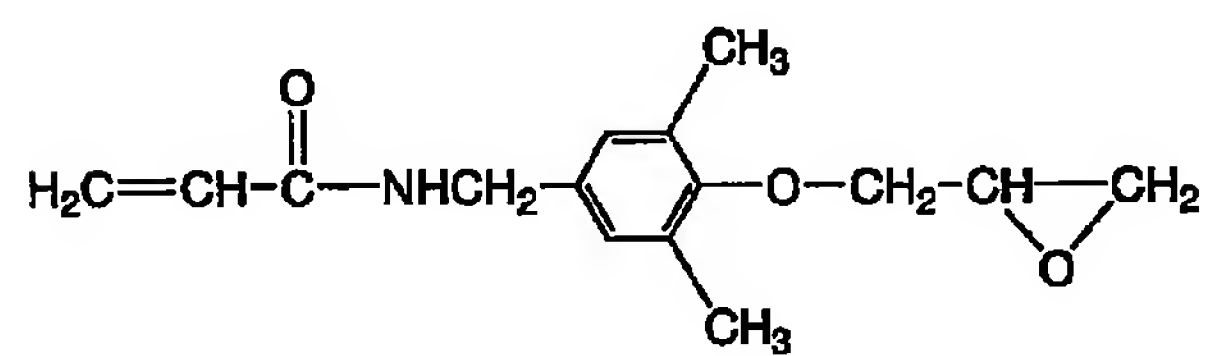
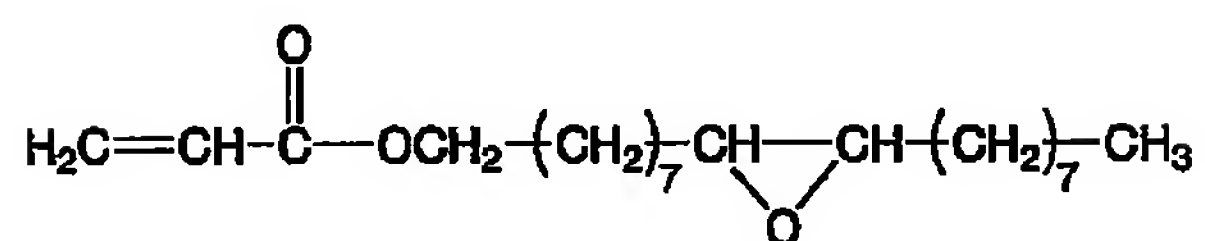
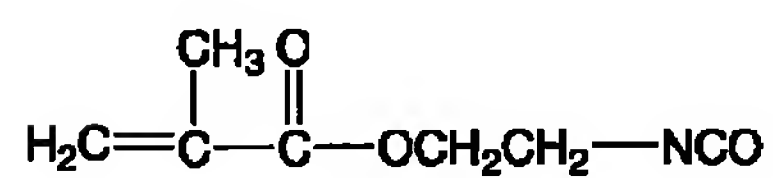
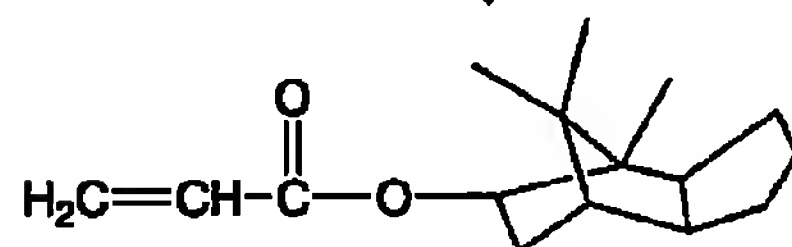
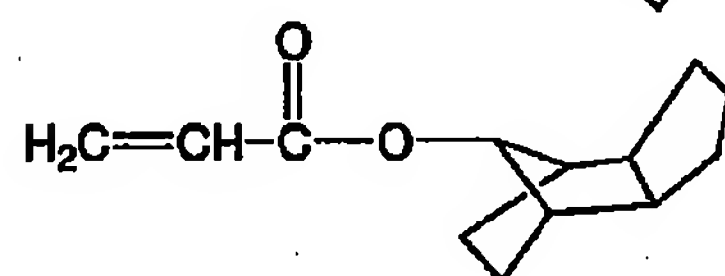
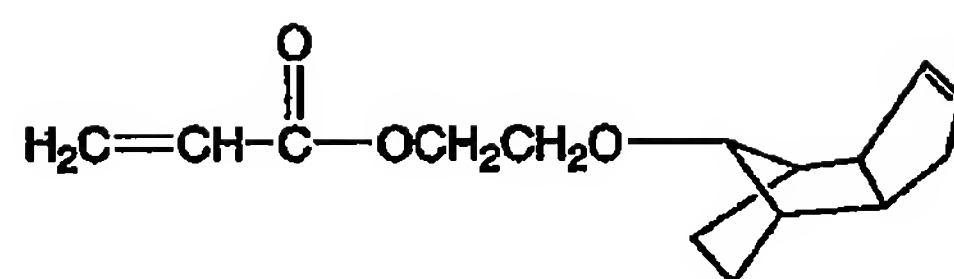
【0070】

【化8】



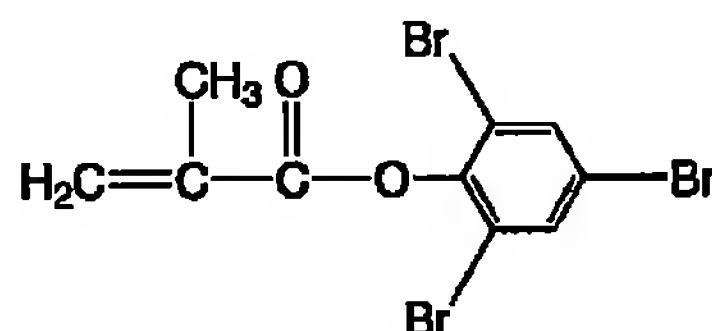
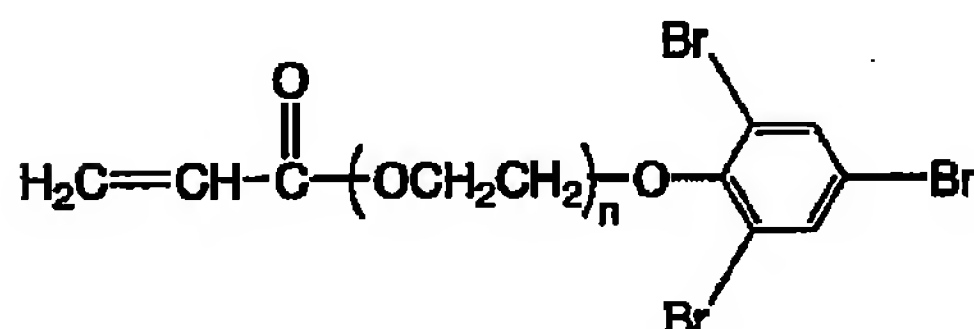
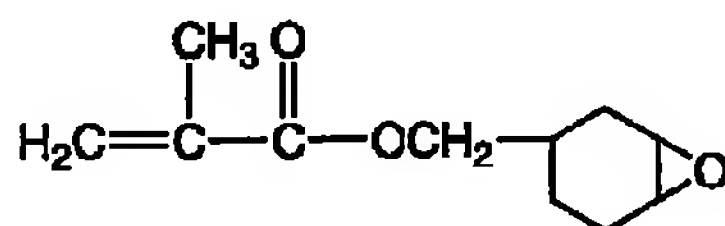
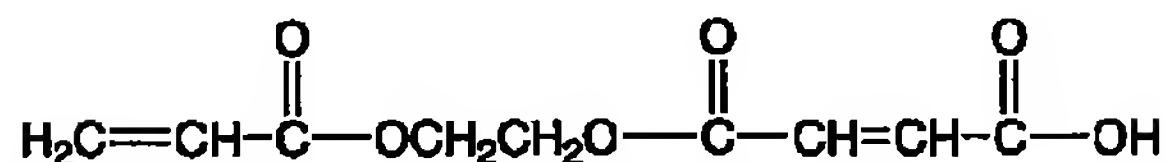
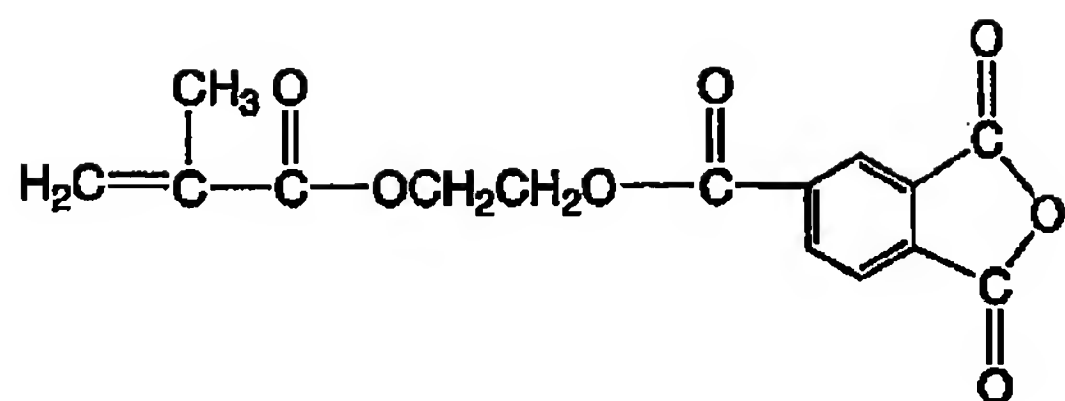
【0071】

【化9】



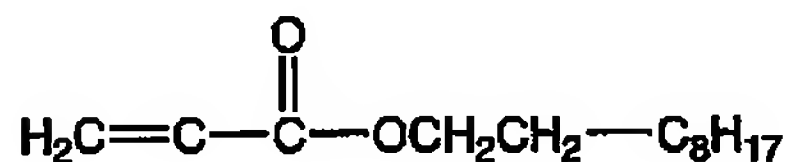
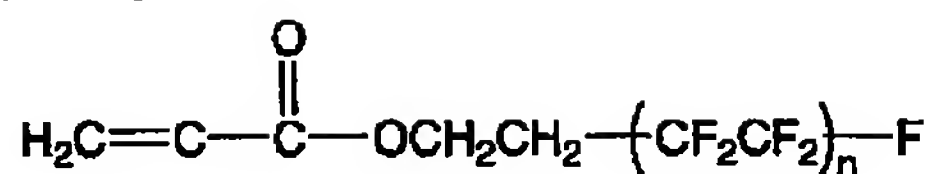
【0072】

【化10】



【0073】

【化11】



スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソブレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

【0074】多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス（ヒドロキ

シエチル）イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-（2-アクリロイルオキシ-1,1-ジメチル）-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1,3-ジオキサン、テトラプロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4,4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシアクリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソブレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジ

イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)から得られたウレタン樹脂を水酸基含有(メタ)アクリレート{ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等}を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して(メタ)アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0075】これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる開始剤及び硬化条件により選択される。

【0076】また、アクリル官能性基を有するモノマー及び/又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

<活性エネルギー線硬化性組成物>本発明の硬化性組成物は、UVや電子線などの活性エネルギー線により硬化させることが好ましい。

【0077】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は光重合開始剤を含有することが好ましい。

【0078】本発明に用いられる光重合開始剤としては特に制限はないが、光ラジカル開始剤と光アニオン開始剤が好ましく、特に光ラジカル開始剤が好ましい。例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、キサントール、フルオレイン、ベンズアルデヒド、アンスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、3-ベンチルアセトフェノン、4-メトキシアセトフェン、3-プロモアセトフェノン、4-アリルアセトフェノン、p-ジアセチルベンゼン、3-メトキシベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロ-4'-ベンジルベンゾフェノン、3-クロロキサントール、3,9-ジクロロキサントール、3-クロロ-8-ノニルキサントール、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、ベンジルメトキシケタール、2-クロロチオキサントール等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも、他の化合物と組み合わせても良い。具体的には、ジエタノールメチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミンとの組み合わせ、更にこれにジフェニルヨードニウムクロリドなどのヨードニウム塩と組み合わせたもの、メチレンブルーなどの色素及びアミンと組み合わせたものが挙げられる。

【0079】また、近赤外光重合開始剤として、近赤外光吸収性陽イオン染料を使用しても構わない。近赤外光吸収性陽イオン染料としては、650~1500nmの領域の光エネルギーで励起する、例えば特開平3-11

1402号、特開平5-194619号公報等に開示されている近赤外光吸収性陽イオン染料-ボレート陰イオン錯体などを用いるのが好ましく、ホウ素系増感剤を併用することがさらに好ましい。

【0080】光重合開始剤の添加量は系をわずかに光官能化するだけでよいので、特に制限はないが、この組成物の重合体100部に対して、0.001~10重量部が好ましい。

【0081】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる方法は特に限定されないが、その光重合開始剤開始剤の性質に応じて、高圧水銀灯、低圧水銀灯、電子線照射装置、ハロゲンランプ、発光ダイオード、半導体レーザー等による光及び電子線の照射が挙げられる。

【0082】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物の具体的な用途としては、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、レジスト、各種成形材料、光造型、人工大理石等を挙げることができる。

【0083】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

【0084】下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

【0085】下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布(重量平均分子量と数平均分子量の比)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの(shodex GPC K-804;昭和電工(株)製)、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

【0086】下記実施例中、「平均末端(メタ)アクリロイル基数」は、「重合体1分子あたりに導入された(メタ)アクリロイル基数」であり、 ^1H NMR分析およびGPCにより求められた数平均分子量により算出した。

(実施例1)(メタクリル酸カリウムの合成)

フラスコに、メタノール(800mL)を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、t-ブトキシカリウム(130g)を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃に保持して、メタクリル酸(100g)のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより下式に示すメタクリル酸カリウム(以下、化合物(1)という)を得た。



(実施例2)(アクリル酸カリウムの合成)

フラスコに、メタノール（500 mL）を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、t-ブトキシカリウム（78 g）を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃に保持して、アクリル酸（50 g）のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより下式に示すアクリル酸カリウム（以下、化合物（2）という）を得た。



（実施例3）（メタクリロイル末端ポリ（アクリル酸n-ブチル）の合成）

臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2，5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸n-ブチルを重合し、数平均分子量10900、分子量分布1.12の臭素基末端ポリ

（アクリル酸n-ブチル）（以下、重合体〔1〕という）を得た。重合体〔1〕20.0 gをN，N-ジメチルアセトアミドに溶解し、化合物（1）1.46 gを加え、室温で2日間攪拌した。反応混合物を酢酸エチル（50 mL）で希釈し、不溶部を濾過した。濾液を更に酢酸エチル（150 mL）で希釈し、水およびブラインで洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧留去することにより、メタクリロイル基末端ポリ（アクリル酸ブチル）（以下、重合体〔2〕という）を得た。

【0087】精製後の重合体〔2〕の平均末端メタクリロイル基数は1.52であった。

（実施例4）重合体〔2〕2.0 gに、ベンゾフェノン（25.2 mg、0.138 mmol）、ジエタノールメチルアミン（0.079 mL、0.691 mmol）、およびジフェニルヨードニウムクロリド（35.0 mg、0.111 mmol）を加え、よく混合した。

【0088】このようにして得られた組成物の一部をガラス板上に塗布し、高圧水銀ランプ（SHL-100 UVQ-2；東芝ライテック（株）製）を用い、50 cmの照射距離で5分間、光を照射することにより、ゴム状の硬化物を得た。

（実施例5）重合体〔2〕3.0 gに、ベンゾフェノン（0.207 mmol、50重量%酢酸エチル溶液）、ジエタノールメチルアミン（0.119 mL、1.036 mmol）を加え、よく混合した。

【0089】このようにして得られた組成物を型枠に流し込み、揮発分を減圧留去した後、高圧水銀ランプ（SHL-100 UVQ-2；東芝ライテック（株）製）を用い、50 cmの照射距離で10分間、光を照射することにより、ゴム状硬化物を得た。

【0090】上記硬化物から3号ミニダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて引張り試験を行

った。破断強度0.34 MPaおよび破断伸び5.6%であった（測定条件：23℃、引張り速度200 mm/分）。

（比較例1）重合体〔2〕をガラス板上に塗布し、高圧水銀ランプを用い、50 cmの照射距離で20分間、光を照射したが、硬化しなかった。

（比較例2）重合体〔1〕2.0 gに、ベンゾフェノン（25.2 mg、0.138 mmol）、ジエタノールメチルアミン（0.079 mL、0.691 mmol）、およびジフェニルヨードニウムクロリド（35.0 mg、0.111 mmol）を加え、よく混合した。

【0091】このようにして得られた組成物の一部をガラス板上に塗布し、高圧水銀ランプ（SHL-100 UVQ-2；東芝ライテック（株）製）を用い、50 cmの照射距離で20分間光を照射したが、硬化しなかった。

（実施例6）臭化第一銅を触媒、ペンタメチルジエチレントリアミンを配位子、ジエチル-2，5-ジプロモアジペートを開始剤としてアクリル酸n-ブチルを重合し、数平均分子量10800、分子量分布1.15の末端臭素基ポリ（アクリル酸n-ブチル）を得た。

【0092】この重合体300 gをN，N-ジメチルアセトアミド（300 mL）に溶解させ、化合物（2）8.3 gを加え、窒素雰囲気下、70℃で3時間加熱攪拌し、アクリロイル基末端ポリ（アクリル酸n-ブチル）（以下、重合体〔3〕という）の混合物を得た。この混合液のN，N-ジメチルアセトアミドを減圧留去した後、残さにトルエンを加えて、不溶分をろ過により除去した。濾液のトルエンを減圧留去して、重合体〔3〕を精製した。

【0093】精製後の重合体〔3〕の平均末端アクリロイル基数は2.0であった。

（実施例7～10）重合体〔3〕およびジエトキシアセトフェノンを表1に示した比率でよく混合した。これらの組成物を型枠に充填し、減圧脱泡した後、その表面をガラス板で覆い、サンプルを作成した。これらのサンプルについて、表1に示した照射時間で高圧水銀ランプ（SHL-100 UVQ-2；東芝ライテック（株）製）により光を照射したところ、ゴム状の硬化物が得られた。ただし、高圧水銀ランプとサンプルの距離を20 cmとした。

【0094】得られた硬化物について、ゲル分率の測定を行った。ただし、ゲル分率は、硬化物の未硬化部分抽出前と抽出後の硬化物の重量比により求められた。未硬化部分の抽出は、硬化物をトルエンに浸漬することにより行われた。結果を表1に示した。

【0095】

【表1】

表1

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
重合体[3](部)	100	100	100	100
ジエトキシアセトフェノン(部)	5	1	0.2	0.04
光照射時間(分)	5	5	5	15
ゲル分率(%)	88	98	96	92

【0096】

【発明の効果】本発明の末端に（メタ）アクリロイル系の官能基を有するビニル系重合体は、末端に高い比率で、重合活性を持つ（メタ）アクリロイル系の官能基が導入されているので、硬化性組成物などに好適に使用しうる。また、好ましくは原子移動ラジカル重合で製造されるため、末端の官能基導入率が高く、また分子量分布が狭いという特徴も持つ。

＊【0097】この重合体を用いた硬化性組成物は、好ましくは活性エネルギー線や熱により硬化させることができ、重合体の主鎖がビニル系重合体であるため耐候性が高く、官能基が末端に導入されているためゴム弾性などの特性を発現しうる。

【0098】また、（メタ）アクリロイル基の導入率が高いので高ゲル分の硬化物が得られ、速硬化でもある。

＊

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 L	33/08	C 0 8 L	33/08
	33/10		33/10